

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-001667

(43)Date of publication of application : 07.01.2000

(51)Int.Cl. C09K 3/14
H01L 21/304

(21)Application number : 10-168316 (71)Applicant : SUMITOMO CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 16.06.1998 (72)Inventor : SARARA KENICHI
TAKASHIMA MASAYUKI
SUKUMODA ATSUSHI

(54) ABRASIVE FOR PRODUCING SEMICONDUCTOR DEVICE AND POLISHING THEREFOR

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a semiconductor device producing abrasive excellent in dispersion stability and removability from abraded surface and capable of obtaining the polished surface apart from flaws, dishing and residual particles by including a diketone compound and hydrogen peroxide together with vinyl compound polymer resin particles. **SOLUTION:** This abrasive, in the form of an aqueous emulsion, for applying a chemically mechanical polishing to a metal surface (e.g. copper-based metal) deposited on a silicone wafer, comprises; (A) vinyl compound polymer resin particles (having an average particle size of e.g. 0.05 to 0.5 μ m) resulted from emulsion polymerization, (B) a β -diketone compound e.g. acetyl acetone and (C) hydrogen peroxide. The abrasive pref. comprises 0.5 to 20 wt.% of component A, 0.01 to 20 wt.% of component B and 0.05 to 10 wt.% of component C.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-1667

(P2000-1667A)

(43) 公開日 平成12年1月7日(2000.1.7)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード [*] (参考)
C 0 9 K 3/14	5 5 0	C 0 9 K 3/14	5 5 0 K 5 5 0 H 5 5 0 M
H 0 1 L 21/304	6 2 2	H 0 1 L 21/304	6 2 2 A

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号	特願平10-168316	(71) 出願人	000002093 住友化学工業株式会社 大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号
(22) 出願日	平成10年6月16日(1998.6.16)	(72) 発明者	讃良 憲一 千葉県市原市姉崎海岸5の1 住友化学工業株式会社内
		(72) 発明者	高島 正之 千葉県市原市姉崎海岸5の1 住友化学工業株式会社内
		(72) 発明者	▲すくも▼田 篤 千葉県市原市姉崎海岸5の1 住友化学工業株式会社内
		(74) 代理人	100093285 弁理士 久保山 隆 (外1名)

(54) 【発明の名称】 半導体装置製造用研磨剤及び研磨方法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 Si ウェハ上の金属膜を化学的機械研磨 (CMP) する技術であり、研磨剤粒子の水への分散工程が不要で、スラリー中での粒子の分散性が極めて良く、長期間保存しても粒子の凝集や沈降がなく、また粒子は球形で粒径を制御できるため研磨面が損傷せず安定な研磨特性が得られ、粒子を樹脂にして研磨後酸素プラズマ灰化により研磨面から完全に除去でき、傷やディッシング、残留粒子のない研磨表面が得られるので、信頼性や製品歩留まりの低下等の製造時の不良発生がなく、かつ半導体装置の生産に十分対応できる速度で研磨可能な研磨剤及び研磨方法を提供する。

【解決手段】 乳化重合で得られるビニール化合物重合体樹脂粒子を含有し、かつβ-ジケトン化合物と過酸化水素を含む水素エマルジョンからなる研磨剤を用いて、Si ウェハ上の金属膜をCMP法により研磨する研磨方法である。

(2)

【特許請求の範囲】

【請求項1】 シリコンウエハー上に被覆した金属膜を化学的機械研磨により研磨するための研磨剤であって、乳化重合により得られるビニル化合物重合体樹脂粒子を含有し、かつβ-ジケトン化合物と過酸化水素を含有する水性エマルジョンからなる半導体装置製造用研磨剤。

【請求項2】 ビニル化合物重合体樹脂粒子の平均粒径が0.05～0.5μmである請求項1記載の研磨剤。

【請求項3】 研磨剤中の樹脂粒子の濃度が0.5～20重量%である請求項1記載の研磨剤。

【請求項4】 β-ジケトン化合物がアセチルアセトンである請求項1記載の研磨剤。

【請求項5】 研磨剤中のβ-ジケトン化合物の濃度が0.01～20重量%である請求項1記載の研磨剤。

【請求項6】 研磨剤中の過酸化水素の濃度が0.05～10重量%である請求項1記載の研磨剤。

【請求項7】 シリコンウエハー上に被覆した金属膜が銅系金属の金属膜である請求項1記載の研磨剤。

【請求項8】 シリコンウエハー上に被覆した金属膜を化学的機械研磨により研磨する研磨方法であって、研磨剤として請求項1記載の研磨剤を用いる研磨方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、半導体装置製造用研磨剤及び該研磨剤を用いる研磨方法に関するものである。更に詳しくは、本発明は、シリコンウエハー上に被覆した金属膜を化学的機械研磨により研磨する技術であって、研磨粒子を水に分散させる工程が不要であり、研磨剤スラリー中での研磨粒子の分散性が極めて良好で、長期間保存しても研磨粒子の凝集や沈降がなく、乳化重合時に研磨粒子の粒径が任意に制御でき、その形状は球形であるため安定した研磨特性が得られ、被研磨表面に傷の発生がなく、研磨粒子が樹脂であるため、研磨後に酸素プラズマ等で燃焼させることにより、被研磨膜表面から完全に除去することが可能であり、更に傷やディッシング、残留粒子のない研磨膜表面が得られるため、研磨粒子の残留による信頼性の低下や製品歩留まりの低下等の半導体装置製造における不良を引き起こすことがなく、更には半導体デバイスの生産に十分対応できる研磨速度で金属膜を研磨できる半導体装置製造用研磨剤、及び該研磨剤を用いる研磨方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年、LSIの高集積化、高性能化のために様々な微細加工技術が研究開発されている。このなかで化学的機械研磨方法（ケミカルメカニカルポリッシング、以下CMPと省略する）が注目されている。CMPは研磨剤と被研磨体の間の化学的作用と研磨剤中の研磨粒子の機械的作用とを複合化させた技術であり、特に多層配線形成工程における層間絶縁膜の平坦化、金属プラグ形成、埋め込み金属配線形成において必須の技術と

なっている。

【0003】LSIの高速化の観点から、金属配線に使用される金属には低い抵抗を有するAl（アルミニウム）やCu（銅）が今後主流になると思われ、これらの金属を用いた金属プラグ形成や埋め込み配線形成が活発に検討されている。一般にこうした金属膜のCMPでは、アルミナやシリカ等の無機性の粒子と硝酸第二鉄や過酸化水素水などの酸化剤との混合物からなる研磨剤スラリーが主に検討されている。しかしながらAlやCuの金属は硬度が低いため、アルミナやシリカ等の硬度の高い無機性の粒子で研磨すると金属膜表面に傷がついて表面が粗くなったり、配線用金属膜に研磨粒子が埋め込まれたりする。また溝や開口部に埋め込まれた配線用金属膜の幅が広い領域では、中心部の厚さが薄くなるディッシング（dishing）が発生する。ディッシングが生じると、その部分に研磨粒子が残留しやすくなり、特にAlやCuのように硬度が低い金属ではその傾向が顕著に現れる。配線用金属膜表面の傷やディッシングの発生、あるいは研磨粒子の残留等は、配線抵抗を増加させたり、断線を引き起こして、信頼性の低下や製品の歩留まりの低下を招く。

【0004】また、無機性のスラリーは凝集、沈殿しやすく、比重や粒子径が大きい研磨粒子を用いた場合は保管中に容器底部に沈降してしまう。凝集したスラリーをそのまま研磨に用いた場合、凝集によって粒子径が大きくなった粒子は金属膜表面を傷つけ、スラリー濃度が不均一になることから研磨の安定性に問題が生じる。

【0005】このような不具合を改良する方法として、近年、特開平7-86216号公報に記されるように、有機高分子化合物を主成分とする粒子を研磨粒子として使用する方法が提案されている。この方法では、PMM Aなどのメタクリル樹脂、フェノール樹脂、メラミン樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリカーボネート樹脂等の有機高分子化合物あるいはカーボンブラック等の研磨粒子を分散剤とともに水に分散させて研磨に供することにより、金属膜研磨時の傷の発生を抑制し、研磨の安定性を向上させることが提案されている。

【0006】しかしながら、上記の方法では、研磨粒子を分散剤とともに水に分散させて研磨剤スラリーを調製する工程が必要なため、研磨剤スラリー調製時にバッチごとの粒子の分散性や安定性がばらつく可能性があること、研磨粒子の粒径を任意に制御できないことなどの問題がある。また、実際の半導体製造における研磨工程で必要とされる研磨速度は、2000～3000オングストローム／分が必要とされているが、本方法での研磨実施例においては200～250オングストローム／分と記載されており、実際の半導体デバイスの生産には対応できない。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】かかる現状に鑑み、本

(3)

発明が解決しようとする課題は、シリコンウエハー上に被覆した金属膜を化学的機械研磨により研磨する技術であって、研磨粒子を水に分散させる工程が不要であり、研磨剤スラリー中での研磨粒子の分散性が極めて良好で、長期間保存しても研磨粒子の凝集や沈降がなく、乳化重合時に研磨粒子の粒径が任意に制御でき、その形状は球形であるため安定した研磨特性が得られ、被研磨表面に傷の発生がなく、研磨粒子が樹脂であるため、研磨後に酸素プラズマ等で燃焼させることにより、被研磨膜表面から完全に除去することが可能であり、更に傷やディッシング、残留粒子のない研磨膜表面が得られるため、研磨粒子の残留による信頼性の低下や製品歩留まりの低下等の半導体装置製造における不良を引き起こすことがなく、更には半導体デバイスの生産に十分対応できる研磨速度で研磨できる半導体製造用研磨剤、及び該研磨剤を用いる研磨方法を提供する点に存するものである。

【0008】

【課題を解決するための手段】すなわち、本発明のうちの発明は、シリコンウエハー上に被覆した金属膜を化学的機械研磨により研磨するための研磨剤であって、乳化重合により得られるビニル化合物重合体樹脂粒子を含有し、かつ β -ジケトン化合物と過酸化水素を含有する水性エマルジョンからなる半導体装置製造用研磨剤に係るものである。

【0009】また、本発明のうちの発明は、シリコンウエハー上に被覆した金属膜を化学的機械研磨により研磨する研磨方法であって、研磨剤として上記の研磨剤を用いる研磨方法に係るものである。

【0010】

【発明の実施の形態】ビニル化合物重合体を形成するビニル化合物としては、たとえばスチレン、ビニルトルエン、 α -メチルスチレンなどの芳香族ビニル化合物；ブタジエン、イソブレンなどの共役ジエン化合物；塩化ビニル、塩化ビニリデンなどのハロゲン化ビニル；エチレン；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酢酸ビニル、ピバリン酸ビニル、ラウリル酸ビニル、パーチサック酸ビニルなどのビニルエステル；（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸ブチル、（メタ）アクリル酸2-エチルヘキシル、（メタ）アクリル酸ラウリル、（メタ）アクリル酸ステアールなどの（メタ）アクリル酸と炭素数1~18のアルキルアルコールとのエステル化合物；マレイン酸エステル、フマル酸エステル、イタコン酸エステルなどのジカルボン酸ビニルエステル；（メタ）アクリロニトリルなどをあげることができる。これらのビニル化合物は単独で重合させてもよく、あるいは一種以上他のビニル化合物と共重合させてもよい。また、アミド基、水酸基、メトキシ基、グリシジル基などを含有する官能性ビニルモノマー、 α 、 β -不飽和結合を有するモノマー、

ポリ（メタ）アクリレートなどの多官能性モノマーなどを必要に応じて用いることも可能である。

【0011】乳化重合の方法としては、特に制限はなく、たとえばモノマーの添加方法は、モノマーの全量を最初に添加して重合してもよく、分割添加、連続添加して重合してもよい。開始剤の添加方法も、同様に特に制限はない。

【0012】乳化剤としては、乳化重合に通常用いられている水溶性高分子、カチオン性、アニオン性、ノニオン性、両性界面活性剤などが使用できる。また、界面活性剤を用いないソープフリー重合でもよい。

【0013】重合開始剤としては、フリーラジカルを発生し、かつイオン解離性の化合物であればいずれも使用することが可能であり、過硫酸カリウム、過硫酸ナトリウム、過硫酸アンモニウム、2，2-アゾビス（2-アミジノプロパン）塩酸塩など、又はこれらとL-、D-アスコルビン酸、亜硫酸塩、ロンガリット、硫酸第一鉄のような還元剤と組み合わせたレドックス系としてもよい。

【0014】重合開始剤濃度は、モノマーに対して0.05重量%以上必要であり、該重合開始剤濃度が過小であると粒子の安定性が悪化する。

【0015】重合温度は、通常30~100℃、好ましくは40~80℃である。

【0016】樹脂粒子の粒径及び粒度分布は、開始剤濃度、モノマー組成、モノマーの添加方法、攪拌条件などの操作により制御することができる。樹脂粒子の平均粒径は、0.05~0.5 μ mであることが好ましい。該平均粒径が過小であると粒子が凝集して被研磨表面に傷が発生する可能性があり、一方該平均粒径が過大であると被研磨表面に傷が発生し、ディッシングが増大する可能性がある。また、研磨剤スラリー中の研磨粒子が沈降しやすくなり、長期間の保存には適さない。

【0017】半導体装置製造プロセスに用いることを考慮すると、重合系内に添加する開始剤などの原料は、金属塩でないものが好ましい。

【0018】研磨剤中の樹脂粒子の濃度としては0.5~20重量%が好ましい。該濃度が低すぎると十分な研磨速度を得ることができない場合があり、一方該濃度をこれ以上高くしても、それに見合った研磨速度向上が得られない場合がある。

【0019】本発明においては、乳化重合により得られるビニル化合物重合体樹脂粒子を含有する水性エマルジョンが用いられるが、本発明によることなく、シリカ又はアルミナを主成分とする通常の研磨剤を用いると、研磨中に被研磨表面に傷が発生し、不都合である。

【0020】本発明の研磨剤には β -ジケトン化合物と過酸化水素が含有される。

【0021】 β -ジケトン化合物は、分子内に含有される2個のカルボニル基が、分子内の1位および3位の炭

(4)

素原子に結合した化合物である。 β -ジケトン化合物にはアセチルアセトン、トリフルオロアセチルアセトン、プロピオニルアセトン、ベンゾイルアセトン、ベンゾイルトリフルオロアセトン、ジベンゾイルメタンなどがあるが、なかでもアセチルアセトンが工業的にも入手しやすいといった点で最適である。アセチルアセトンの研磨剤中の濃度は0.01～20重量%の範囲が好ましく、0.5～10重量%がより好ましい。該濃度が低すぎると十分な研磨速度を得ることができない場合があり、一方該濃度が高すぎても研磨速度は増加するものの、アセチルアセトンは有機溶剤であるため安全上問題が生じる。

【0022】一方、過酸化水素の研磨剤中の濃度は0.05～10重量%の範囲が好ましく、0.1～5重量%がより好ましい。研磨剤中のアセチルアセトン濃度を同じにして過酸化水素濃度を变化させた場合、過酸化水素濃度が低すぎるとCuはほとんど研磨されないが、高すぎると逆に研磨速度は過酸化水素濃度の増加とともに減少する。我々は、鋭意検討した結果、アセチルアセトンを研磨剤に添加した場合、過酸化水素濃度が0.5重量%付近で研磨速度は最大になることを見出した。

【0023】本発明におけるCuの研磨における過酸化水素の作用は、特開平7-233485号公報に記載されているものと同じ機構と考えられる。すなわち過酸化水素が低濃度の場合、Cuがイオン化されてCuの水和物が生成し、これにアセチルアセトンが反応して錯体を生成してCuがエッチングされる。一方、過酸化水素濃度が高くなるとCu膜の表面にCuの酸化物層が生成してエッチングを妨げる。

【0024】本発明の研磨剤を得る方法としては、乳化重合によりビニル化合物重合体樹脂粒子を含有する水性エマルジョンを得、該水性エマルジョンにアセチルアセトンと過酸化水素水を添加して混合すればよい。

【0025】本発明の研磨方法は、シリコンウェハー上に被覆した金属膜を化学的機械研磨により研磨する研磨方法であって、研磨剤として上記の研磨剤を用いる研磨方法であり、本発明の研磨剤を用いること以外、通常の方法を用いることができる。

【0026】本発明の研磨剤の研磨対象となる金属膜と

しては、銅系金属があげられる。特に本発明の研磨剤は、従来の研磨剤では迅速で十分な研磨が困難であった銅系金属をも効率的に研磨できるという優れた特徴を有する。銅系金属としては、純銅膜、銅合金膜等があげられる。

【0027】

【実施例】本発明を実施例により更に詳細に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

【0028】＜水性エマルジョンの調製＞温度調節器、攪拌機を有する5リットルの反応器に、超純水3200g、重合開始剤として過硫酸アンモニウム32gを入れ、80℃に昇温した後、反応器内を窒素ガスで置換した。その後、反応器にモノマーとしてメタクリル酸メチル800gとジビニルベンゼン32gの混合液を4時間かけて一定速度で供給してメタクリル酸メチル/ジビニルベンゼンの共重合体粒子が分散した樹脂エマルジョンを得た。その後、さらに過硫酸アンモニウム12gを供給し、80℃で2時間熟成させた。

【0029】得られたエマルジョン中のメタクリル酸メチル/ジビニルベンゼン共重合体の粒子濃度は21.0重量%であった。顕微鏡観察により、この樹脂粒子は平均粒径が0.3 μ mの球状で樹脂粒子の凝集物は観察されなかった。

【0030】＜銅の研磨＞上記の樹脂エマルジョンを研磨粒子として用いて、そこにアセチルアセトンと過酸化水素水を添加したものをスラリーとして、スパッタリングで成膜したCu膜の付いたウェハーを研磨機(PRE S I社、MECAPOL E-460)で研磨した。研磨条件は、定盤の回転数40～80rpm、研磨圧力200～300g/cm²、研磨スラリー流量100ml/分、研磨時間は1分間とした。結果を表1に示す。

【0031】実施例1～3及び比較例1では、樹脂濃度をいずれも5重量%に調整した研磨剤を使用し、一方、比較例2では、樹脂エマルジョンを使用せず、アセチルアセトンと過酸化水素を溶解させた水溶液で研磨した結果を示す。

【0032】

【表1】

	実 施 例			比較例	
	1	2	3	1	2 [*]
研磨圧力 g/cm ²	200	200	300	200	200
定盤回転数 rpm	40	80	40	40	40
アセチルアセトン濃度 重量% ^{*1}	1	1	1	1	1
過酸化水素濃度 重量% ^{*1}	0.5	0.5	0.5	0	0.5
研磨速度 オングストローム/分	2250	2847	2674	31	310

【0033】*1 研磨剤中の濃度である

*2 水性エマルジョンの代わりに水溶液を用いた

【0034】実施例1～3では、研磨圧力及び定盤回転数を変えて研磨したが、いずれも2000Å/分以上と

良好な結果を得た。比較例1に示されるように、樹脂エマルジョンにアセチルアセトンのみを添加したスラリーではほとんど研磨されなかった。また、比較例2に示されるように、樹脂エマルジョンを用いず、アセチルアセ

(5)

トンと過酸化水素を溶解させた水溶液のみで研磨した場合、Cu膜は研磨されたものの低いレベルであった。

【0035】

【発明の効果】以上説明したとおり、本発明により、シリコンウエハー上に被覆した金属膜を化学的機械研磨により研磨する技術であって、研磨粒子を水に分散させる工程が不要であり、研磨剤スラリー中での研磨粒子の分散性が極めて良好で、長期間保存しても研磨粒子の凝集や沈降がなく、乳化重合時に研磨粒子の粒径が任意に制御でき、その形状は球形であるため安定した研磨特性が

得られ、被研磨表面に傷の発生がなく、研磨粒子が樹脂であるため、研磨後に酸素プラズマ等で燃焼させることにより、被研磨膜表面から完全に除去することが可能であり、更に傷やディッシング、残留粒子のない研磨膜表面が得られるため、研磨粒子の残留による信頼性の低下や製品歩留まりの低下等の半導体装置製造における不良を引き起こすことがなく、更には半導体デバイスの生産に十分対応できる研磨速度で研磨できる半導体製造用研磨剤、及び該研磨剤を用いる研磨方法を提供することができた。